

⑫ 公開特許公報 (A)

昭56—34656

⑤ Int. Cl.³
C 07 C 49/587
A 61 K 7/46
C 07 C 45/65

識別記号

庁内整理番号
7824—4H
6755—4C

④ 公開 昭和56年(1981)4月6日
発明の数 3
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑤ シクロペンタデク—8—エン—1—オン、その製法ならびに利用

② 特 願 昭55—116536

② 出 願 昭55(1980)8月26日

優先権主張 ② 1979年8月28日 ③ 西ドイツ (DE) ④ P 2934678.9

⑦ 発 明 者 クルト・パウアー
ドイツ連邦共和国デー3450ホルツミンデン・コルパイブリック41

⑦ 発 明 者 アルフレッド・ケルバー
ドイツ連邦共和国デー3450ホルツミンデン・ビスマルクシュート

ラーセ4

⑦ 発 明 者 エゴン・エルケルス
ドイツ連邦共和国デー3454ペーフエルン・ロートドルンシュートラーセ15

⑦ 発 明 者 カルル・ハインツ・ボルク
ドイツ連邦共和国デー3450ホルツミンデン・ペルクブリック17
⑩ 出 願 人 ハーマン・ウント・ライマー・ゲゼルシャフト・ミット・ベシユレンクテル・ハフツング
ドイツ連邦共和国ホルツミンデン(番地なし)

⑭ 代 理 人 弁理士 小田島平吉

明 細 書

1 [発明の名称]

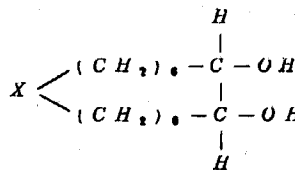
シクロペンタデク—8—エン—1—オン、

その製法ならびに利用

2 [特許請求の範囲]

1. シクロペンタデク—8—エン—1—オン。

2. 一般式



〔式中、Xはケト基又はケタール基を表わす〕

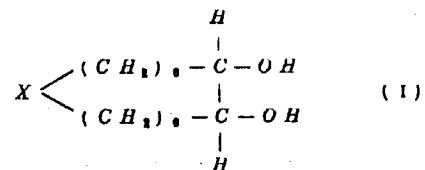
の化合物を、氷酢酸中臭化水素酸の溶液でブロムアセトキシ化合物に転化し、及びこの化合物を亜鉛粉末での処理によつてシクロペンタデク—8—エン—1—オンに転化する、シクロペンタデク—8—エン—1—オンの製造法。

3. シクロペンタデク—8—エン—1—オンを

芳香物質として使用すること。

3 [発明の詳細な説明]

本発明はシクロペンタデク—8—エン—1—オン及びその製造法に関する。本方法は、一般式



〔式中、Xはケト基又はケタール基を表わす〕

の化合物を、氷酢酸中臭化水素酸の溶液でブロムアセトキシ化合物に転化し及びこの化合物を亜鉛粉末で処理することによつてシクロペンタデク—8—エン—1—オンに転化することが特色である。

更に本発明は、シクロペンタデク—8—エン—1—オンの芳香物質としての使用法に関する。

一般式(1)の化合物の代表的なものは9—オ

キソ-シクロペンタデカン-1, 2-ジオール及びそのケタール例えばジメチルケタール及びジエチルケタール、好ましくはエチレンケタールである。ケト基は *Tetrahedron* 20、2601 (1964) に記述されている条件下にケタール基に転化される。

式(1)の化合物は次の反応によつて製造することができる：スベリン酸半エステルクロライドを等量のトリエチルアミンの存在下に自己縮合に供し、縮合生成物を脱カルボキシル化する。このようにして得た8-オキシ-ペンタデカンジオン酸をエチルエステルに転化し、この化合物をエチレングリコールでケタール化する。8-アルキレンジオキシペンタデカンジオン酸エステルをアシロイン縮合し及び続いてこのアシロイン縮合生成物を水素化アルミニウムリチウムで還元すると、Xがケタール基を表わす式(1)の化合物が製造

- 3 -

及び侵略的な媒体に対する安定性が故に、適用分野が異常のほど広い。それは非常に多量の製品、^{精製芳香製}例えば高品質化粧品例えば抽出物、石けん、デオドラント・スプレー、シャンプー及びバブル・バス (bubble bath) 及び洗剤に対する芳香組成物に用いるのに適当である。

実施例 1

9-エチレンジオキシ-シクロペンタデカン-1, 2-ジオール59g (0.196モル)を水酢酸中臭化水素酸の3.0%溶液375mlと一緒に室温で24時間攪拌し、次いで混合物を3時間65℃に暖めた。無水酢酸60gを添加した後、混合物を更に3時間65℃に保つた。冷却後、過剰の臭化水素酸を水1ℓ中酢酸ナトリウム135gで中和し、反応混合物を石油エーテルで抽出した。溶媒を留去した後、2-アセトキシ-9-オキシ-シクロペンタデカン-1-イルブロマイド63g

- 5 -

される。ケタール基は酸加水分解によつてケト基に転化することができる。

本発明によるシクロペンタデク-8-エン-1-オンは、芳香物質組成物において、初期の芳香に關し強力で天然のジャコウ調の香臭を呈し、この芳香が長期間に亘つて保持される有用な芳香物質である。更にシクロペンタデク-8-エン-1-オンは、イースト・インディアン・サンデルウッド油 (*East Indian Sandelwood oil*) を思わせる心良い香臭を有し、且つジャコウ調の香臭と組合わさつて香料の観点から非常に興味深い。

本発明による化合物は、芳香物質組成物の他の芳香物質と混合し、例えば全重量に対し0.01~25重量%の量で用いられる。

本発明による化合物は、その調和した芳香臭及びその有利な技術的な性質例えば保持力(持続性)

- 4 -

を得た。

これらの2-アセトキシ-9-オキシ-シクロペンタデク-1-イルブロマイド63gを更に精製せずに無水メタノール480mlに溶解し、亜鉛粉末45gを添加した後混合物を攪拌しながら12時間室温まで加熱した。メタノールを留去した後、残渣を石油エーテル中に入れ、濾過した。この濾液を最初に稀酢酸で洗浄し、次いで酸がなくなるまで水洗した。溶媒の除去後に残存する残渣を分留に供した。沸点38~40℃のシクロペンタデク-8-エン-1-オン20gを得た。

出発物質として使用される9-エチレンジオキシ-シクロペンタデカン-1, 2-ジオールは次の方法で製造した：

トリエチルアミン402g (3.9モル)を、攪拌し且つ内部温度が40℃を超えないように冷却しながら、トルエン8ℓ中スベリン酸エチルエス

- 6 -

テクロライド 860 g (3.9 モル) の溶液に滴々に添加した。添加が完了したとき、反応混合物を室温で48時間攪拌した。次いで沈殿したトリエチルアンモニウムクロライドを分別し、母液を減縮し、生成物を水洗した。有機相をエタノール 360 ml 及び水 40 ml で稀釈し、及びエタノール 3,200 ml 及び水 400 ml 中水酸化カリウム 720 g の溶液を攪拌し且つ冷却しながら滴々に添加した。次いでこの混合物を室温まで6時間加熱した。次いでエタノールを殆んど弱い真空下に除去し、残渣を水で稀釈し、混合物を15%塩酸で酸性にした。沈殿した反応生成物を分別し、8-オキソ-ペンタデカジオン酸(融点:115℃) 546 g を得た。

これらの8-オキソ-ペンタデカジオン酸 546 g を、更に精製せずにエタノール 3,036 ml に溶解し、硫酸 86.2 g を添加した。この反

- 7 -

キシレン 55 ml 中水酢酸 54 g を滴々に添加した。この反応混合物を中性になるまで水洗し、溶媒を除去した。この残渣を蒸留することにより、沸点 183~186℃/0.66ミリバールを有する9-エチレンジオキシ-2-ヒドロキシ-シクロペンタデカン-1-オン 60.4 g を得た。

エーテル 500 ml 中9-エチレンジオキシ-2-ヒドロキシ-シクロペンタデカン-1-オン 60 g (0.2 モル) の溶液を、冷却しながら30分間に亘り、エーテル 1,000 ml 中水酸化アルミニウムリチウム 21 g の懸濁液に滴々に添加した。反応混合物を10時間室温まで加熱した。次いで過剰の水酸化アルミニウムリチウムを濾ったエーテルで分解し、反応混合物を中性になるまで水洗した。溶媒を除去した後、9-エチレンジオキシ-シクロペンタデカン-1,2-ジオール 59 g を得た。

- 9 -

反応混合物を室温まで6時間加熱した。処理後、分留により8-オキソ-ペンタデカジオン酸ジエチルエステル(融点:32℃) 601 g を得た。

このジエステル 171 g (0.5 モル) をエチレングリコール 230 ml 及びp-トルエンスルホン酸 1 g と一緒にベンゼン 63 ml に溶解し、この溶液を最早や水が分離しなくなるまで室温に加熱した。次いでベンゼン溶液を、中性になり且つ過剰のエチレングリコールがなくなるまで洗浄した。溶媒を除去した後、8-エチレンジオキシ-ペンタデカジオン酸ジエチルエステル(沸点:190~195℃/0.66ミリバール)が183 g 残った。

このケタールエステル 100 g (0.26 モル) のキシレン 100 ml 中溶液をナトリウム 24 g のキシレン 1,688 ml 中懸濁液に、室温で5時間に亘り滴々に添加した。混合物を冷却した後、

- 8 -

実施例 2

次の成分を混合することにより、新しい単性種の組成物を調製した:

酢酸リナリル	100
イタリヤン・レモン油	50
マンダリン油	10
酢酸オシメニル	10
ジヒドロミルセロール	20
バツリーム (Barreme)	
ラベンダー油	10
酢酸ステレニル	5
ガルバナム油 (galbanum oil)	5
アセトアルデヒドジ-シス-3-ヘキセニルアセター	2
α-ヘキシルシンナムアルデヒド	30
ヒドロキシシトロネラル	10
酢酸ベンジル	5
サリチル酸ヘキシル	10

- 10 -

サリチル酸イソアミル	5
ブルボン (Bourbon)	
ガラニウム油	5
ジメチルアンスラニレート	1
セドリルケトン	60
酢酸セドリル	40
エバーニル (Eversnyl) [ルー	
ル-ベルトランド社 (Roure	
-Bertrand) 製市販品]	5
フィクサツール・アンブラ	
(Fixateur Ambra)	3
クマリン	10
アセチルバニリン、フタル酸	
ジエチル中10%	5
ヘリオトロピン	2

403 重葎部

シクロペンタデカ-8-エン-1-オン100

重葎部の総量は、組成物の初期香臭に特別な高貴

- 1 1 -

さを付与し、及び暖かいジャコウ調の芳香に加え
て気持ち良い柔かい木炭の特性臭を与えた。

特許出願人 ハーマン・ウント・ライマー・ゲゼル
 シャフト・ミット・ベシユレンクテル・
 ハフツング

代 理 人 弁理士 小田島 平 吉

- 1 2 -